

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-171750

(43)Date of publication of application : 02.08.1986

(51)Int.Cl.

C08L 23/08
C08K 13/02
//(C08K 13/02
C08K 5:17
C08K 3:06)

(21)Application number : 60-011245

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 24.01.1985

(72)Inventor : TANIMOTO YOSHIO
KURIBAYASHI HIDEYUKI
IKEDA KIYOSHI
OMAE TADAYUKI

(54) ELASTOMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a composition having high heat-resistance, brittle resistance at low temperature, and oil-resistance, by compounding an ethylene/(meth) acrylate/unsaturated glycidyl ester copolymer with a polyfunctional organic amine and sulfur.
CONSTITUTION: (A) 100pts.wt. of a copolymer obtained by copolymerizing (i) 50W85(mol)% ethylene, (ii) 50W15% acrylic or methacrylic acid ester and (iii) 0.1W5% unsaturated glycidyl ester based on the sum of (i) and (ii) is compound with (B) 0.1W5pts., preferably 0.3W3pts. of a polyfunctional organic amine or its salt and (C) 0.05W3pts., preferably 0.1W1.5pts. of sulfur and/or a sulfur- donative compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-171750

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)8月2日

C 08 L 23/08
 C 08 K 13/02
 //(C 08 K 13/02
 5:17
 3:06)

6609-4J
 6847-4J

審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 エラストマー組成物

⑮ 特 願 昭60-11245

⑯ 出 願 昭60(1985)1月24日

⑰ 発 明 者	谷 本	嘉 雄	市原市姉崎海岸5の1	住友化学工業株式会社内
⑰ 発 明 者	栗 林	秀 行	市原市姉崎海岸5の1	住友化学工業株式会社内
⑰ 発 明 者	池 田	潔	市原市姉崎海岸5の1	住友化学工業株式会社内
⑰ 発 明 者	大 前	忠 行	市原市姉崎海岸5の1	住友化学工業株式会社内
⑰ 出 願 人	住友化学工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地			
⑰ 代 理 人	弁理士 諸石 光 潤	外1名		

明 細 書

1. 発明の名称

エラストマー組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (a) 50～85モル%のエチレン、(b) 50～15モル%のアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルおよび(c)前記(a)、(b)両成分の合計に対して0.1～5モル%の不飽和グリシジルエステルを共重合させてなる共重合体に、

(2) (d)多官能性有機アミン類もしくはその塩および(e)硫黄および/または硫黄供与化合物を配合してなることを特徴とする架橋可能なエラストマー組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は架橋可能なエラストマー組成物に関するものであり、更に詳しくは、エチレンとアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルと不飽和グリシジルエステルとからなる共重合体を主体とする耐熱性と耐低温脆性と耐油性と

を兼ねそなえた架橋可能なエラストマー組成物に関するものである。

近年、自動車、家電、機械などの諸工業の著しい技術進歩にともない、各種関連部品に使用されるゴム材料に要求される特性も多岐にわたり、それに対応すべく種々の特殊エラストマーが開発されつつあることは周知のとおりである。

このようなエラストマーとして、たとえばエチレン、(メタ)アクリル酸エステルおよび不飽和グリシジルエステルからなる共重合体を主体とする架橋可能なエラストマー組成物が知られているが、本発明者らはかかる共重合体を主体とするエラストマー組成物について更に改良すべく研究を行った結果、本発明に至った。

すなわち本発明は、

(1) (a) 50～85モル%のエチレン、(b) 50～15モル%のアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルおよび(c)前記(a)、(b)両成分の合計に対して0.1～5モル%の不飽和グリシジルエステルを共重合させてなる共重合

体に、

- (2) (d)多官能性有機アミン類もしくはその塩および(e)硫黄および/または硫黄供与化合物を配合してなる加硫速度および耐熱老化性を向上させた架橋可能なエラストマー組成物を提供するものである。

本発明における共重合体の構成成分であるアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルとは炭素数1ないし8のアルコールからなるエステルであって、具体的にはアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸n-ブチル、アクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸tert-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシルなどが例示され、これらは1種でもよいし2種以上を混合して用いてもよい。

- (a)エチレンと(b)アクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルの割合はモル比で50~85:50~15、好ましくは58~80:42~20

5モル%であり、好ましくは0.2ないし8モル%である。不飽和グリシジルエステルの含有率が上限値をこえると耐スクーチ性が不良となり、下限値より低いと十分な架橋効果が得られない。

本発明の共重合体に対し他のエチレンとの共重合可能な共単量体を共重合させることも可能である。具体的にはイソブチレン、スチレンおよびその誘導体、酢酸ビニル、テトラフルオロエチレンやヘキサフルオロプロピレンなどのハロゲン化オレフィンなどである。

本発明の共重合体は公知の方法により製造される。たとえばフリーラジカル開始塊状重合、乳化重合、または溶液重合によって製造することができる。代表的な重合方法は、日本国特許公報昭和46-45085号に記載されている。たとえばフリーラジカルを生成する重合開始剤の存在下で、必要に応じ重合調節剤の存在下で、圧力500 $\frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$ 以上、および温度40ないし300 $^{\circ}\text{C}$ の条件により製造することができる。

本発明に用いる共重合体は前記各成分を共重

である。

アクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルの含有率は該多量共重合体組成中50ないし15モル%であり、好ましくは42ないし20モル%である。アクリル酸エステルおよびまたはメタクリル酸エステルの含有率が上限値をこえると脆化点が高くなるのでエラストマーとして低温での使用が難しくなる。また下限値より低いと共重合体の結晶度が高くなるので、エラストマーとしての十分な弾性が得られない。

本発明で使用される不飽和グリシジルエステルとしては特公昭46-45085号公報に記載されているグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸ジグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸トリグリシジルエステル、p-スチレンカルボン酸グリシジルエステルなどが例示され、これらは1種でもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

不飽和グリシジルエステルの使用量は、前記(a)および(b)の両成分の合計に対して0.1ないし

合させてなるものであるが、JISK6791で規定される190 $^{\circ}\text{C}$ の溶融指数が0.5~500 $\frac{\text{g}}{10\text{分}}$ 、好ましくは0.5~50 $\frac{\text{g}}{10\text{分}}$ の範囲にある共重合体を使用される。

本発明において、(d)多官能性有機アミン類もしくはその塩と(e)硫黄および/または硫黄供与化合物は、これを組合わせて架橋剤として使用される。

ここで、多官能性有機アミン塩もしくはその塩としてはポリメチレンジアミン、ポリエーテルジアミンなどの脂肪族ジアミン、ジエチレントリアミン、置換ポリアミン、イミノビスプロピルアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、アミノエチルエタノールアミン、メチルイミノビスプロピルアミンなどの脂肪族ポリアミン、エチレンジアミンカルバメート、ヘキサメチレンジアミンカルバメートなどのカルバメート類、メタンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、

1, 8-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミンなどの脂環族ポリアミン、m-キシリレンジアミン、テトラクロロ-p-キシリレンジアミン、N, N'-ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサレンジアミンなどの芳香環をもつ脂肪族アミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-メチレンジアニリン、ジアミノジフェニルスルホン、ベンジジン、4, 4'-ビス(オ-トルイジン)、4, 4'-チオジアニリン、O-フェニレンジアミン、ジアニシジン、メチレンビス(O-クロロアニリン)、2, 4-トルエンジアミン、ビス(8, 4-ジアミノフェニル)スルホン、ジアミノジトリルスルホン、4-クロロ-O-フェニレンジアミン、4-メトキシ-6-メチル-m-フェニレンジアミン、m-アミノベンジルアミンなどの芳香族アミン、N-メチルピペラジン、ヒドロキシエチルピペラジン、ピペリジン、ピロリジン、モルホリンなどの第二アミン、テトラメチルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチル

アミノメチル)フェノールなどの第三アミンなどおよびそれらの塩が例示され、これらは1種または2種以上を併用してもよい。

また、硫黄としては通常の粉末硫黄の他にゴム加工業界で使用されている不溶性硫黄、コロイド硫黄、表面処理硫黄などが使用され、硫黄供与化合物としては塩化硫黄、三塩化硫黄、モルホリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド、ジペンタメチレンチウラムヘキサスルフィド等が挙げられ、これらは1種または2種以上を併用してもよい。

多官能性有機アミン類もしくはその塩の添加量は、本発明に使用される共重合体100重量部あたり0.1~5重量部、好ましくは0.8~8重量部であり、硫黄および/または硫黄供与化合物の添加量は共重合体100重量部あたり

0.05~8重量部、好ましくは0.1~1.5重量部である。

ここで、上記使用量がこの範囲より少いと十分な架橋効果が得られず、またこの範囲を越えると生成した架橋エラストマーの伸びが低下し、ブルーム、ブリードを生じ易くなる。

本発明においては、必要に応じて架橋反応促進剤たとえばジフェニルグアニジン、ジオルトトリルグアニジン、フェノール、クレゾール、ビスフェノール、ペンタクロルフェノール、フェノール樹脂、トリフェニル亜リン酸エステル、トリ(ジメチルアミノメチル)フェノール、酢酸、水、安息香酸、シュウ酸、サリチル酸、アセトニトリル、ニトロベンゼンなどを配合することができる。

また、必要に応じてゴム業界で公知の加硫促進剤、補強剤、充填剤、軟化剤、老化防止剤、加工助剤、亜鉛華、ステアリン酸および脱泡剤等を添加することが出来る。

本発明のエラストマー組成物は、加圧下ないし、

常圧下で温度150℃ないし280℃において5ないし60分間、好ましくは、160℃ないし200℃において5ないし45分間加熱し、さらに必要によって、150℃ないし200℃において1時間ないし24時間空气中または不活性気体中で加熱することによって良好な実用物性を発揮する。

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明がこの実施例に限定されるものではない。

実施例

表1に高圧法ポリエチレン製造設備により製造した(a)エチレン-(b)(メタ)アクリル酸エステル-(c)不飽和ジグリシジルエステル共重合体の性状を示す。

表 1

共重合体名		本 発 明 例			比較例
		A	B	C	D
(組成モノも)	エチレン	65	76	75.2	74
	(b)成分	84(MA)	22(BA)	24(MMA)	26(MA)
	(c)成分	1(GMA)	2(GA)	0.8(GMA)	—
溶融指数		7	2	4	5

MA: アクリル酸メチル、BA: アクリル酸ノブチル、MMA: メタクリル酸メチル、GMA: グリシジルメタクリレート、GA: グリシジルアクリレート

※1: JIS K 6791の規定により190

℃で測定された溶融指数(9/10分)

表1の各共重合体を使用し、表2に示す配合剤および配合割合(重量部)でミキシングロールにて混練し、それぞれのエラストマー組成物を得た。

これらのエラストマー組成物の特性をJIS K 6300、日本ゴム協会標準規格8102の規定に従って測定した。さらにこのエラストマー組成物を加圧プレスにて170℃20分間加熱して架橋させた。さらにその一部については空气中で150℃4時間加熱した。これらの架橋したエラストマー組成物の特性をJIS K 6301に従って測定した。これらの結果を表3に示す。

耐油試験、耐熱老化試験については下記の条

件で試験を行なった。

耐油試験

試験用油: JIS K 6301で規定され

た試験用油 No. 2

浸漬条件: 150℃70時間

耐熱老化条件

試験機: ギャーオープン式老化試験機

老化条件: 150℃10日

175℃ 5日

この結果より、本発明例は比較例にくらべて架橋後の物性、耐油性を悪化させず、ムーニースコート特性の15、1Δ30、オシレーテングデスクレオメーターの1'(10)、1'(90) プレス加熱による架橋後のM₂₀₀で表わされる加硫速度が向上され、さらに耐熱老化性も大きく改良されていることが明らかとなる。

表 2

	比較例		本発明例	比較例		本 発 明 例				比較例
	1	2		3	4	5	6	7	8	
共 重 合 体 A	100	100	100	100				100	100	
“ B					100					
“ C						100				
“ D										100
FEFブラック	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
ステアリン 酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ノーカード445*2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ケミノックスAC-6*3	1.25	1.25	—	—	1.25	1.25	—	—	1.25	1
ダイアック No. 8*4	—	—	2	2	—	—	—	2	—	—
ソクシノールD*5	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
硫 黄	—	0.3	—	0.5	0.3	0.5	0.5	1	—	0.3
ソクシノールTBA*6	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—

*2 ユニロイヤル社(アメリカ)製 老化防止剤

*3 日本オイルシール社製 ヘキサメチレンジアミンカルバマート

*4 デュボン社(アメリカ)製 NN-ジシナミリデン-1,6-ヘキサジアン

*5 住友化学工業社製 ジフェニルグアニジン

*6 同 上 ジペンタメチレンチウラムヘキサスルフィド

表 3 - (1)

	比較例	本発明例	比較例	本 発 明 例					比較例
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ムーニー粘度特性(125°C)									
V_m	2.0	2.1	1.6	1.7	2.5	2.2	1.7	2.1	1.7
t_8 (分)	6.5	3.8	21.9	7.6	3.0	3.5	6.5	4.2	*7
$t_{\Delta 30}$ (分)	5.0	2.5	33.1以上	6.3	1.8	2.0	5.2	2.9	*7
オシレーティングデスクレオメーター特性 (170°C)									
M_H (mpa-cm)	100	92	50	60	108	97	65	90	*8
M_L ()	3.6	4.4	2.4	3.2	5.5	5.3	3.5	4.0	4.0
$t_c(10)$ (分)	3.8	1.5	10.5	2.1	1.3	1.5	1.3	1.8	*8
$t_c(30)$ ()	39.8	28.0	51.7	25.0	19.0	21.5	18.0	25.0	*8
架橋物の物性 (加熱条件、プレス加熱 170°C 20分)									
M_{200} (mpa/cm)	82	104	45 ^{*9}	73	115	109	85	98	*10
T_B ()	160	178	188	156	185	175	166	168	*10
E_B (%)	410	360	650	480	320	380	410	380	*10
H_S (Aタイプ硬度計)	62	65	58	63	67	65	64	64	*10

表 3 - (2)

	比較例	本発明例	比較例	本 発 明 例					比較例
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
(加熱条件、プレス加熱 170℃ 20分、空气中加熱 150℃、4時間)									
M ₂₀₀ (gf/cm ²)	148	155	98 ^{*9}	109	175	164	125	152	*11
T _B ()	169	179	178	170	183	178	172	176	/
E _B (%)	240	230	380	340	220	220	320	230	
H _S (Aタイプ硬度計)	71	71	68	70	72	71	70	71	
耐油性 ^{*12}									
体積変化率 (%)	51	53	57	58	50	52	57	54	/
耐熱老化性 ^{*12} (老化条件 150℃ 10日)									
T _B の残率 (%)	105	103	101	105	101	99	103	102	/
E _B の残率 (%)	75	100	61	88	95	100	91	96	
H _S の変化量	+6	+6	+10	+9	+5	+8	+8	+6	
(老化条件 175℃ 5日)									
T _B の残率 (%)	112	106	101	102	108	101	109	102	/
E _B の残率 (%)	83	100	58	79	100	95	81	96	
H _S の変化量	+5	+4	+8	+7	+3	+4	+7	+4	

*7: ムーニー粘度値の上昇がみられず、測定出来なかった。

*8: オシレーティングデスクレオメーターのトルク値の上昇がみられず、測定出来なかった。

*9: プレス加熱条件が170°C 30分である。

*10: 架橋物が得られず、物性測定出来なかった。

*11: 架橋物が得られなかったので試験を実施しなかった。

*12: 加熱条件 プレス加熱を170°C 20分(ただし3配合 170°C 30分)行ない、さらに
150°C 4時間空气中で加熱した。

手続補正書 (自発)

昭和60年3月8日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和60年特許願第11245号

2. 発明の名称

エラストマー組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市東区北浜5丁目15番地

(209) 住友化学工業株式会社

代表者 土 方 武

4. 代理人

大阪市東区北浜5丁目15番地

住友化学工業株式会社内

弁理士 (8597) 陣 石 光 恵

連絡先 電. (06)220-3402

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書第2頁11~12行に「知られているが、本発明者らは」とあるを下記のとおりに補正する。

「知られているが、これらはまだ加硫速度や耐熱老化性などの点で十分でなく、本発明者らは」

以上

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)